

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-317091

(43)Date of publication of application : 02.12.1998

(51)Int.Cl.

C22C 33/02
B22D 11/06
C22C 33/04
C22C 45/02
H01F 1/153

(21)Application number : 09-133439

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 23.05.1997

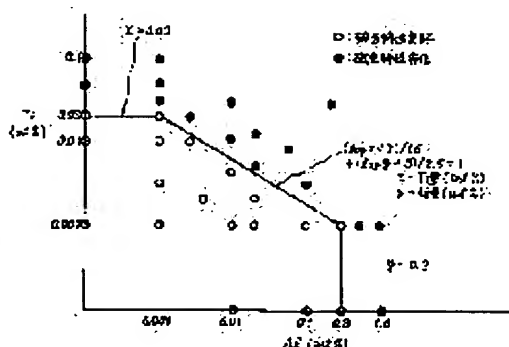
(72)Inventor : SHIGA NOBUISA
KOGIKU FUMIO
MATSUKI KANENORI

(54) MANUFACTURE OF FERROUS AMORPHOUS ALLOY FOIL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacture of a ferrous amorphous alloy foil capable of attaining improvement in magnetic properties with remarkable reduction in costs.

SOLUTION: At the time of manufacturing a ferrous boron-containing amorphous alloy foil by the rapid solidification process, the selection of raw materials and a master alloy or either or both of Ti removal treatment and Al removal treatment are carried out so that, when Ti content and Al content in the alloy foil are represented by (x) (wt.%) and (y) (wt.%), respectively, any of the following conditions (1) to (3) is satisfied: (1) $y \leq 0.3$ is satisfied in the case of $x < 0.001$; (2) $x \leq 0.03$ is satisfied in the case of $y < 0.001$; (3) $(\log x + 3)/1.5 + (\log y + 3)/2.5 \leq 1$ is satisfied in the case of $x \geq 0.001$ and $y \geq 0.001$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-317091

(43)公開日 平成10年(1998)12月2日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | F I | |
|--------------------------|-------|---------------|---------|
| C 2 2 C 33/02 | | C 2 2 C 33/02 | Z |
| B 2 2 D 11/06 | 3 6 0 | B 2 2 D 11/06 | 3 6 0 B |
| C 2 2 C 33/04 | | C 2 2 C 33/04 | Z |
| 45/02 | | 45/02 | A |
| H 0 1 F 1/153 | | H 0 1 F 1/14 | C |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-133439

(22)出願日 平成9年(1997)5月23日

(71)出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72)発明者 志賀 信男

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(72)発明者 小菊 史男

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(72)発明者 松木 謙典

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外9名)

(54)【発明の名称】 鉄系非晶質合金薄帯の製造方法

(57)【要約】

【解決手段】超急冷法によって鉄系含ボロン非晶質合金薄帯を製造するに際し、合金薄帯中のTi含有量を x (wt%)、Al含有量を y (wt%)としたときに、下記式(1)～(3)のいずれかの条件を満足するように、原料、母合金の選別または脱Ti、脱Al処理の一方あるいは両方を行う。

記

 $x < 0.001$ の場合に、 $y \leq 0.3$ —

— (1)

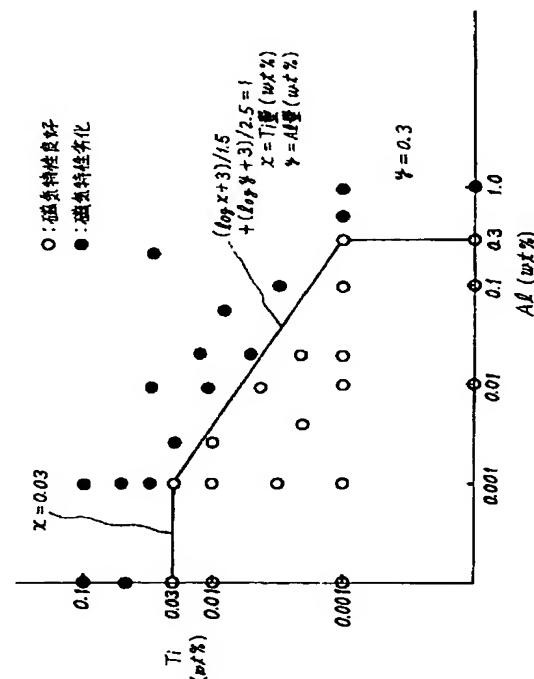
 $y < 0.001$ の場合に、 $x \leq 0.03$ —

— (2)

 $x \geq 0.001$ かつ $y \geq 0.001$ の場合に、 $(\log x + 3) / 1.5 + (\log y + 3) / 2.5 \leq 1$ —

— (3)

【効果】鉄系非晶質合金について、その磁気特性の向上を大幅なコストダウンと共に達成できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 超急冷法によって、鉄系含ボロン非晶質合金薄帯を製造するに際し、合金薄帯中のTi含有量を x (wt%)、Al含有量を y (wt%) としたときに、下記式

記

$$x < 0.001 \text{ の場合に、 } y \leq 0.3 \quad \text{--- (1)}$$

$$y < 0.001 \text{ の場合に、 } x \leq 0.03 \quad \text{--- (2)}$$

$$x \geq 0.001 \text{ かつ } y \geq 0.001 \text{ の場合に、} \\ (\log x + 3) / 1.5 + (\log y + 3) / 2.5 \leq 1 \quad \text{--- (3)}$$

【請求項 2】 請求項 1において、鉄系非晶質合金の組成が下記式(4) で表されるものである鉄系非晶質合金薄帯の製造方法。

記

$$\text{Fe}_a \text{B}_b \text{Si}_c \text{ (wt\%)} \quad \text{--- (4)}$$

$$\text{ここで } 88 \leq a \leq 95$$

$$1.5 \leq b \leq 4.3$$

$$1.7 \leq c \leq 9.5$$

【請求項 3】 請求項 1において、鉄系非晶質合金の組成が下記式(5) で表されるものである鉄系非晶質合金薄帯の製造方法。

記

$$\text{Fe}_a \text{B}_b \text{Si}_c \text{C}_d \text{ (wt\%)} \quad \text{--- (5)}$$

$$\text{ここで } 88 \leq a \leq 95$$

$$1.5 \leq b \leq 4.3$$

$$1.7 \leq c \leq 9.5$$

$$d \leq 1.0$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業用の利用分野】 この発明は、電力用トランスをはじめとして、高い磁気特性が要求される電力変換器の鉄心などの用途に供して好適な鉄系非晶質合金薄帯の製造方法に関し、特に鉄損特性の向上ならびに製造コストの低減を図ろうとするものである。

【0002】

【従来の技術】 Fe基、特にFe-B-Si系およびFe-B-Si-C系の溶融合金を、単ロール法等により $10^5 \sim 10^6$ °C/s の冷却速度で急冷凝固して得られる非晶質合金薄帯は、低鉄損などの優れた磁気特性を示し、主に電力用トランスの鉄心として用いられている。しかしながら、原料の一つであるボロンは極めて高価であり、特にFe-B-Si系およびFe-B-Si-C系合金等において非晶質化が可能で優れた磁気特性を有するものは、一般に2wt% (7at%) 以上のボロンを含有しているため、結果的に原料コストが上昇して、商業化の大きな妨げとなっていた。

【0003】 薄帯の製造コストの低減には、安価な原料または母合金の使用が有効であり、それを可能にするためには、薄帯の磁気特性に悪影響を及ぼすTiの低減が不

記

$$x < 0.001 \text{ の場合に、 } y \leq 0.3$$

--- (1)

(1)~(3) のいずれかの条件を満足するように、原料、母合金の選別または脱Ti、脱Al処理の一方あるいは両方を行うことを特徴とする鉄系非晶質合金薄帯の製造方法。

可欠とされる。この点については、例えば特開昭59-64143号公報に、溶湯中のTi量を0.02wt%以下に抑制することが、また特公平5-32150号公報には、熔融還元法によるフェロボロン製造時のTi量を0.04wt%以下に抑制することが示されている。さらに特公平8-9753号公報には、Ti、Al、Zr量のいずれかが0.01wt%以上含有される場合には、SnまたはSの添加が必要であることが示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 発明者らは、上記の示唆に基づき、安価な原料を用いて非晶質合金薄帯の製造を試みたが、上記の従来技術に従って製造したにもかかわらず、高純度原料を用いて製造した非晶質合金薄帯と比較して、磁気特性が著しく劣化する場合が発生した。このことは、磁気特性の改善にとって、Ti量を低減するだけでは不十分であり、Ti量と他の元素量との関連による磁気特性への影響を検討し、磁気特性の劣化を防止する必要があることを示している。

【0005】 この発明は、上記の実情に鑑み開発されたもので、安価な原料を用いた場合であっても磁気特性の劣化がない鉄系非晶質合金薄帯の有利な製造方法を提案することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 さて、発明者らは、上記の目的を達成すべく、非晶質合金薄帯の成分分析と磁気特性測定により、不純物の影響を綿密に調査した結果、Tiの他にAlが磁気特性と強い相関を持つこと、しかもTiとAlが同時に含有された場合には、これらの相乗効果によって磁気特性が著しく劣化することの知見を得た。この発明は、上記の知見に基づいて、さらに実験と検討を重ねた末に、完成されたものである。

【0007】 すなわち、この発明は、超急冷法によって、鉄系含ボロン非晶質合金薄帯を製造するに際し、合金薄帯中のTi含有量を x (wt%)、Al含有量を y (wt%) としたときに、下記式 (1)~(3) のいずれかの条件を満足するように、原料、母合金の選別または脱Ti、脱Al処理の一方あるいは両方を行うことを特徴とする鉄系非晶質合金薄帯の製造方法である。

$y < 0.001$ の場合に、 $x \leq 0.03$ — (2)

$x \geq 0.001$ かつ $y \geq 0.001$ の場合に、

$(\log x + 3) / 1.5 + (\log y + 3) / 2.5 \leq 1$ — (3)

【0008】この発明において、鉄系非晶質合金としては、その組成が下記式(4)、(5)で表されるものが特に有利に適合する。

記

$\text{Fe}_a \text{B}_b \text{Si}_c$ (wt%) — (4)

$\text{Fe}_a \text{B}_b \text{Si}_c \text{C}_d$ (wt%) — (5)

ここで $88 \leq a \leq 95$

$1.5 \leq b \leq 4.3$

$1.7 \leq c \leq 9.5$

$d \leq 1.0$

【0009】

【発明の実施の形態】以下、この発明を具体的に説明する。まず、この発明において、合金の成分組成を上記の範囲に限定した理由について説明する。重量百分率で、Fe: 88~95%、B: 1.5~4.3%、Si: 1.7~9.5%の範囲にあるFe基非晶質合金は、優れた磁気特性を呈するが、このFe-B-Si系非晶質合金中にTiまたはAlが混入すると軟磁気特性は大きく劣化する。例えば、Ti量が0.001%未満であってもAl量が0.3%を超えた場合、またはAl量が0.001%未満であってもTi量が0.03%を超えた場合には、磁気特性が著しく劣化する。このとき、薄帯表面に結晶化を生じていることがX線回折により明らかになっている。この表面結晶化は溶湯の急冷凝固時における溶湯表面でのTiとAlの酸化が原因であると考えられる。

【0010】このように、Fe-B-Si系非晶質合金中にTiやAlが単独で混入した場合でも、表面酸化により磁気特性は劣化するが、TiとAlが同時に混入した場合には、TiとAlの相互作用により各々の酸化反応の自由エネルギーが一層低減し、表面酸化がより一層進行し易くなると考えられる。それにより、TiとAlが同時に混入した場合は、各々単独で混入した場合よりも少量で薄帯の磁気特性が著しく劣化する。

【0011】実際、Ti、Alが共に0.001wt%以上の場合には、Ti含有量を x (wt%)、Al含有量を y (wt%)としたとき、

$(\log x + 3) / 1.5 + (\log y + 3) / 2.5$

が1を超えると磁気特性は急激に劣化する。従って、安価な原料で薄帯を作製する際には、溶湯中の不純物としてTi量だけでなくAl量も管理し、低Ti、低Al原料、または母合金を選択すること、あるいは脱Ti、脱Al処理を施すことが重要であり、またそうすることによって磁気特性の向上が可能となる。

【0012】図1に、Fe-B-Si系非晶質合金について、Ti量およびAl量がその磁気特性に及ぼす影響について調査した結果を整理して示す。同図に示したとおり、Ti含有量(x)が0.001wt%未満の場合にはAl含有量

(y)を0.3wt%以下、また y が0.001wt%未満の場合には x を0.03wt%以下、さらに x および y がそれぞれ0.001wt%以上の場合には $(\log x + 3) / 1.5 + (\log y + 3) / 2.5 \leq 1$ の範囲を満足させることによって、良好な磁気特性を得ることができた。

【0013】次に、鉄系非晶質合金の好適組成を前記の範囲に限定した理由について説明する。

Fe: 88~95wt%

Feは、磁性材料としての性質を決定する上で重要な元素である。このFe量が、88wt%未満では磁束密度の低下が無視できなくなり、トランス等への応用上問題が生じ、一方95wt%を超えると磁気特性のみならず熱的安定性の劣化を招くのでFe含有量は88~95wt%の範囲に限定した。なお、近年では、トランス等の動作磁束密度を高くすることにより小型化が可能なることから高磁束密度が望まれているが、かような場合にはFe含有量は90~92wt%程度とすることが望ましい。

【0014】B: 1.5~4.3 wt%

Bは、非晶質化を容易ならしめる有用元素であるが、含有量が1.5wt%未満では非晶質化が困難となり、一方4.3%を超えると磁束密度が下がり、また熱的安定性も劣化するので、B量は1.5~4.3 wt%の範囲に限定した。より好ましい範囲は2.0~3.2 wt%である。

【0015】Si: 1.7~9.5 wt%

Siは、材料の非晶質化を促進すると共に、キュリー一点の熱的安定化に有用な元素であるが、含有量が1.7wt%に満たないとキュリー温度が低くなって、良好な熱的安定性が得られず、一方9.5wt%を超えると磁束密度の低下を招くので、Si量は1.7~9.5 wt%の範囲に限定した。より好ましい範囲は4.7~6.5 wt%である。

【0016】C: 1.0 wt%以下

Cは、磁気特性とくに磁束密度を向上させる有用元素であるが、含有量が1.0wt%を超えると薄帯の脆化が著しくなるので、含有量は1.0wt%以下に限定した。より好ましくは0.5wt%以下である。

【0017】次に、この発明の製造工程について説明する。非晶質化法については、特に限定されるものではなく、従来公知の単ロール法や双ロール法等いずれもが使用でき、かかる方法を用いて所定組成の合金溶湯を急冷凝固することにより、非晶質合金とすることができる。その後、磁気特性の向上のために、通常、磁場中で歪取り焼鈍を施すが、その際の処理温度は300~450℃程度とするのが好ましい。というのは、処理温度が300℃に満たないと導入された歪を十分に取り去ることができず、一方450℃を超えると結晶化が生じて磁気特性が劣化するおそれが多いからである。また、印加磁場の大きさは10~50 Oe程度で十分である。

【0018】

【実施例】

実施例 1

高純度Fe、B、Si原料にTiまたはAlを少量添加して作製した母合金、または熔融還元法により種々の原料を用いて作製したフェロボロンを使用して、表1に示す種々の成分組成になる合金溶湯を作製し、単ロール法によって幅：20mmのFe-Si-B系非晶質合金薄帯としたのち、真

空中で 375°Cにおいて60分間、20 Oe の磁場中で焼鈍を施した。かくして得られた非晶質合金薄帯につき、単板磁気測定装置で50Hzにおける交流鉄損および磁束密度を測定した。また、合金薄帯中のTi含有量とAl含有量をICPで分析した。得られた結果を表1に併記する。

【0019】

【表1】

| No. | 非晶質合金組成 (wt%) | | | | 不純物 (wt%) | | 厚み (μm) | 鉄損 $W_{1.5/50}$ (W/kg) | 磁束密度 B_s (T) | 備 考 |
|-----|---------------|-----|-----|---|-----------|--------|-------------------------|------------------------------|----------------------|------|
| | Fe | B | Si | C | Ti | Al | | | | |
| 1 | 91.3 | 1.8 | 6.9 | — | <0.001 | <0.001 | 22 | 0.102 | 1.544 | 適合例 |
| 2 | 91.3 | 1.8 | 6.9 | — | 0.01 | <0.001 | 22 | 0.101 | 1.548 | " |
| 3 | 90.4 | 2 | 7.6 | — | 0.01 | <0.001 | 23 | 0.087 | 1.530 | " |
| 4 | 91.3 | 1.8 | 6.9 | — | 0.02 | <0.001 | 22 | 0.107 | 1.535 | " |
| 5 | 90.4 | 2 | 7.6 | — | 0.03 | <0.001 | 23 | 0.097 | 1.523 | " |
| 6 | 90.7 | 2.3 | 7 | — | 0.05 | <0.001 | 23 | 0.142 | 1.522 | 比較例 |
| 7 | 90.7 | 2.3 | 7 | — | 0.10 | <0.001 | 22 | 0.304 | 1.493 | " |
| 8 | 91.3 | 1.8 | 6.9 | — | <0.001 | 0.01 | 24 | 0.101 | 1.548 | 適合例 |
| 9 | 91.3 | 1.8 | 6.9 | — | <0.001 | 0.02 | 22 | 0.107 | 1.539 | " |
| 10 | 90.4 | 2 | 7.6 | — | <0.001 | 0.10 | 22 | 0.091 | 1.530 | " |
| 11 | 90.4 | 2 | 7.6 | — | <0.001 | 0.30 | 22 | 0.086 | 1.523 | " |
| 12 | 91.3 | 1.8 | 6.9 | — | <0.001 | 0.50 | 21 | 0.187 | 1.528 | 比較例 |
| 13 | 91.3 | 1.8 | 6.9 | — | <0.001 | 1.00 | 23 | 0.529 | 1.281 | " |
| 14 | 90.7 | 2.3 | 7 | — | 0.002 | 0.004 | 22 | 0.099 | 1.526 | 適合例 |
| 15 | 90.7 | 2.3 | 7 | — | 0.01 | 0.01 | 22 | 0.207 | 1.595 | 比較例 |
| 16 | 90.7 | 2.3 | 7 | — | 0.012 | 0.27 | 21 | 0.622 | 1.487 | " |
| 17 | 87 | 4 | 9 | — | <0.001 | <0.001 | 22 | 0.112 | 1.310 | 比較例 |
| 18 | 98 | 2 | 2 | — | 0.01 | <0.001 | 21 | 0.615 | 1.541 | " |
| 19 | 92 | 1 | 7 | — | 0.01 | <0.001 | 23 | 0.514 | 1.498 | (脆化) |
| 20 | 92 | 5 | 3 | — | <0.001 | <0.001 | 22 | 0.133 | 1.386 | " |
| 21 | 95 | 4 | 1 | — | <0.001 | 0.01 | 21 | 0.217 | 1.487 | " |
| 22 | 88 | 2 | 10 | — | 0.10 | <0.001 | 22 | 0.181 | 1.334 | " |

【0020】表1に示したとおり、Ti量およびAl量がこの発明の限定条件を満足する場合には、良好な軟磁気特性を得ることができた。

【0021】実施例 2

実施例 1と同様の方法によって、表2に示す種々のFe-

B-Si-C系非晶質合金薄帯を作製し、その磁気特性を調査した。得られた結果を表2に併記する。

【0022】

【表2】

| No. | 非晶質合金組成 (wt%) | | | | 不純物 (wt%) | | 厚み (μm) | 鉄損 $W_{1.5/50}$ (W/kg) | 磁束密度 B_s (T) | 備 考 |
|-----|---------------|-----|-----|-----|-----------|--------|-------------------------|------------------------------|----------------------|-----------|
| | Fe | B | Si | C | Ti | Al | | | | |
| 1 | 91.3 | 1.8 | 6.6 | 0.3 | <0.001 | <0.001 | 22 | 0.101 | 1.553 | 適合例 |
| 2 | 90.4 | 2.0 | 7.3 | 0.3 | 0.03 | <0.001 | 22 | 0.096 | 1.522 | " |
| 3 | 90.4 | 2.0 | 7.0 | 0.3 | <0.001 | 0.3 | 21 | 0.085 | 1.522 | " |
| 4 | 90.7 | 2.3 | 6.0 | 1.0 | <0.001 | <0.001 | 21 | 0.098 | 1.525 | " |
| 5 | 90.7 | 2.3 | 6.7 | 0.3 | 0.05 | <0.001 | 21 | 0.141 | 1.521 | 比較例 |
| 6 | 91.3 | 1.8 | 6.1 | 0.3 | <0.001 | 0.5 | 22 | 0.186 | 1.527 | " |
| 7 | 90.7 | 2.3 | 6.7 | 0.3 | 0.01 | 0.01 | 21 | 0.206 | 1.521 | " |
| 8 | 90.7 | 2.3 | 5.5 | 1.5 | <0.001 | <0.001 | 21 | 0.195 | 1.515 | " (脆化) |

【0023】表2から明らかなように、合金薄帯中のTiおよびAl含有量がこの発明で規定した条件を満足してい

る場合には、実施例 1と同様に優れた磁気特性が得られている。

【0024】

【発明の効果】かくして、この発明によれば、トランス用鉄心材料として有用な鉄系非晶質合金について、その磁気特性の向上を大幅なコストダウンと共に達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】Fe-B-Si系非晶質合金について、Ti量およびAl量がその磁気特性に及ぼす影響を示したグラフである。

【図1】

